

Conductividad de alquilaminas oxietilenadas

A. Riva, J. Ribé

RESUMEN

Las Alquilaminas Oxietilenadas son productos tensioactivos que pueden emplearse como auxiliares de tintura de lana y poliamida. La acción de los productos auxiliares de tintura depende en gran manera de su estado en la disolución. En el presente trabajo se estudia la conductividad de las disoluciones de Laurilaminas y Estearilaminas de diferentes grados de oxietilenación ya que la variación de la conductividad proporciona información acerca del estado de tales compuestos en la solución. Se analiza la influencia de la longitud de la cadena alquílica, del número de moles de óxido de etileno presentes en la molécula, de la concentración y de la temperatura.

RESUME

Les Alkylamines Oxyéthylénées sont des produits surfactifs qui peuvent être utilisés comme auxiliaires de teinture de la laine et du polyamide. L'action des produits auxiliaires de teinture dépend, en grande partie, de leur état dans la solution. Dans le présent travail, on étudie la conductivité des solutions de Laurylaminas et Stéarylaminas à différents degrés d'oxyéthylénation, puisque la variation de la conductivité fournit de l'information concernant l'état de ces composés dans la solution. On analyse l'influence de la longueur de la chaîne alkylque, du nombre de mols d'oxyde d'éthylène présents dans la molécule, de la concentration et de la température.

SUMMARY

Oxyethylenated alkylamines are surface agents which can be used as auxiliary products in wool and polyamide dyeing. The action of the dyeing auxiliary products depend largely on the dissolution state. This paper examines the conductivity of laurylamine and stearylamine dissolutions with different levels of oxyethylenation, since the variation of conductivity provides information on the state of the above compounds in the solution. The influence of the length of the alkyl chain, of the number of mols of ethylene oxyde in the molecule, of the concentration and of temperature are also studied.

INTRODUCCION

Las alquilaminas oxietilenadas son productos tensioactivos no iónicos débilmente catiónicos que se emplean entre otros como auxiliares de tintura de lana y poliamida, fundamentalmente por sus propiedades igualadoras.

La acción igualadora que los diferentes productos tensioactivos ejercen en la tintura, ha sido estudiada por diversos autores y puede considerarse como resultado de una serie de efectos combinados tales como variación de la tensión interfacial entre sustrato y agua, acción humectante, acción detergente, competencia con el colorante para ocupar lugares disponibles en el sustrato, disociación de agregados de colorante o por el contrario formación de agregados de tensioactivo-colorante. Todo ello puede afectar a las velocidades de fijación del colorante a la fibra. (1) (2) (3)

Dado que las alquilaminas oxietilenadas poseen una cadena hidrocarbonada y grupos óxido de etileno unidos a un grupo amino, es lógico pensar que dichos productos en disolución pueden presentarse bajo distintas formas: molecular, asociados, formando micelas, etc., dependiendo de su concentración.

Como contribución al estudio del estado de disolución de las alquilaminas oxietilenadas, se ha realizado el presente estudio sobre las conductividades eléctricas de tales compuestos en disolución, ya que la variación de la conductividad en función de la concentración puede proporcionar información acerca de si un compuesto se comporta como electrolito fuerte o débil y también si aparecen agregados o micelas a unas concentraciones determinadas.

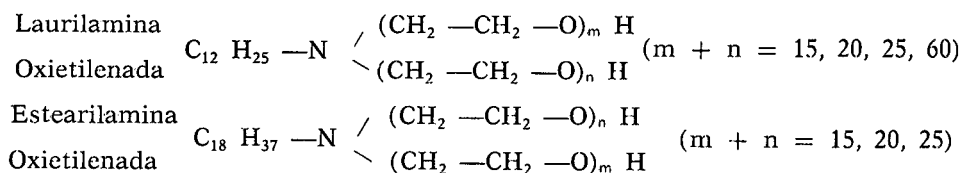
En este trabajo, se analiza la influencia de la longitud de cadena alquílica, del número de moles de óxido de etileno, de la concentración y la temperatura sobre la conductividad eléctrica de Laurilaminas y Estearilaminas etoxiladas en disolución.

EXPERIMENTAL

Las Alquilaminas Oxietilenadas utilizadas en el presente trabajo y sus correspondientes masas moleculares medias (determinados por valoración del grupo amino) (4) fueron las siguientes:

Alquilaminas		M. M.
Laurilamina	15 Ox. Et.	855,1
Laurilamina	20 Ox. Et.	1121,0
Laurilamina	25 Ox. Et.	1263,0
Laurilamina	60 Ox. Et.	2828,0
Estearilamina	15 Ox. Et.	918,8
Estearilamina	20 Ox. Et.	1204,0
Estearilamina	25 Ox. Et.	1484,0

Las fórmulas generales de estos compuestos son:



Las concentraciones estudiadas (expresadas en mols/litro) comprenden desde: $3 \cdot 10^{-5}$ a 10^{-2} .

Las temperaturas a las que se determinó la conductividad fueron:

20, 30, 40, 50, 60, 70, °C

Para las lecturas de conductividad se utilizó un conductímetro Radiometer tipo CDM 2c;

la célula de conductividad empleada tenía una constante de célula de 1 cm^{-1} a 20°C .

Se comprobó la constante de la célula y la reproducibilidad de las medidas con una disolución 0,01 N de ClK. El error máximo de medida hallado fue del 3 %.

Para la obtención de las temperaturas deseadas se utilizó un termostato Heto Birkerood calibrado en 0,1 grado cuya precisión es de $0,05^\circ \text{C}$.

El agua utilizada para las disoluciones y medidas de conductividad fue bidestilada a partir de una disolución de permanganato potásico en recipiente de vidrio Pyrex: su conductividad específica media a 20°C osciló entre 1,3 y $1,5 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Antes de efectuar cada lectura de conductividad la célula era lavada y ambientada en otro frasco conteniendo la misma concentración y a la temperatura correspondiente. Las lecturas se efectuaron tras agitar repetidamente la solución con la propia célula para homogenizar la disolución en su interior.

Previamente a la obtención de resultados se comprobó si las disoluciones de las alquilaminas en estudio eran estables en sus conductividades a diferentes tiempos a partir de su preparación. Se comprobó desde inmediatamente después de prepararlas, a los 30, 60, 90 minutos, 2, 3, 4, 8, 23 horas y hasta 6 días. Se observó que hay un ligero aumento del valor de la conductividad con el tiempo, aumento que es más significativo para las concentraciones más bajas, pero en todos los casos los valores se estabilizan a partir de los 90 minutos hasta 24 horas y su promedio de variación cae dentro del error experimental. Por ello se decidió tomar como norma efectuar las lecturas siempre después de 90 minutos a partir de la preparación de las disoluciones y antes de transcurridas 24 horas.

RESULTADOS

La conductividad específica de las Laurilaminas en función de la concentración viene representada en las TABLAS 1, 2, 3, 4.

Las TABLAS 5, 6, 7 corresponden a la conductividad específica de las Estearilaminas de 15, 20, 25 moles de Oxido de Etileno en función de la concentración.

En las figuras 1 y 2 se muestra la influencia del número de mols de Oxido de Etileno para las Laurilaminas y Estearilaminas respectivamente.

Las figuras 3, 4, 5 ilustran la influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada para el mismo número de mols de Oxido de Etileno.

TABLA I

LAURILAMINA 15 MOLS OXIDO ETILENO

Conductividad específica K

Concentración mmol/l	T °C					
	20	30	40	50	60	70
0,03	1,05	1,65	1,89	2,10	2,86	2,88
0,07	1,96	2,85	3,34	4,13	5,81	6,30
0,1	2,50	3,48	3,99	5,39	7,64	8,56
0,2	3,70	5,11	5,99	8,30	11,90	13,80
0,4	4,90	6,30	8,16	10,49	16,09	18,93
0,7	6,00	7,65	9,61	12,11	18,29	21,61
1	6,67	8,25	10,08	14,41	17,14	19,73
2	8,40	10,35	12,78	17,71	21,01	24,26
4	10,72	13,32	16,63	21,71	25,51	29,58
8	16,07	19,52	24,01	31,14	37,41	44,21
10	18,24	22,14	26,60	35,99	42,61	50,00

$$K = \mu \text{ S cm}^{-1}$$

TABLA II

LAURILAMINA 20 MOLS OXIDO ETILENO

Conductividad específica K

Concentración mmol/l	T °C					
	20	30	40	50	60	70
0,03	0,71	1,11	1,56	2,29	2,77	3,8
0,1	2,02	3,22	4,25	5,29	6,47	8,3
0,4	5,61	7,32	9,35	11,39	14,77	18,3
0,7	7,81	9,82	11,95	15,29	18,37	22,7
1	9,31	11,62	15,95	17,89	20,77	25,7
2	10,71	12,82	16,25	19,09	22,27	26,4
4	15,31	18,12	20,95	24,89	29,17	35,0
8	20,21	24,72	29,05	34,59	41,17	50,5
10	22,81	27,72	32,85	39,19	46,77	58,5

$$K = \mu \text{ S cm}^{-1}$$

TABLA III

LAURILAMINA 25 MOLS OXIDO ETILENO

Conductividad específica K

Concentración mmol/l	T °C					
	20	30	40	50	60	70
0,1	1,80	2,54	3,96	5,04	6,13	7,68
0,4	5,65	7,36	9,56	12,94	15,38	18,68
0,7	8,25	10,26	13,96	16,54	19,88	24,08
1	10,95	12,90	17,56	20,94	24,88	29,88
2	12,75	16,06	18,66	21,84	24,88	30,08
4	17,25	20,46	24,16	28,04	32,68	39,18
8	24,65	29,86	35,36	41,74	50,08	58,28
10	28,85	34,76	41,46	49,74	58,03	67,28

$$K = \mu \text{ S cm}^{-1}$$

TABLA IV

LAURILAMINA 60 MOLS OXIDO ETILENO

Conductividad específica K

Concentración mmol/l	T °C					
	20	30	40	50	60	70
0,1	1,9	2,47	3,66	4,81	5,87	6,68
0,4	6,34	8,35	10,76	13,91	16,27	19,28
0,7	9,94	13,65	16,96	20,21	24,07	28,68
1	12,50	17,85	21,96	26,31	30,87	35,78
2	20,44	24,75	29,26	33,61	38,17	44,08
4	31,14	37,35	42,96	50,71	57,07	63,88
8	48,94	57,55	67,16	78,71	89,07	101,88
10	54,94	65,55	76,16	88,71	102,07	116,08

$$K = \mu \text{ S cm}^{-1}$$

TABLA V

ESTEARILAMINA 15 MOLS OXIDO ETILENO

Conductividad específica K

Concentración mmol/l	T °C					
	20	30	40	50	60	70
0,1	0,43	0,70	0,90	1,50	1,71	1,85
0,4	1,56	2,37	3,39	4,02	4,41	4,75
0,7	2,39	3,71	4,49	5,52	6,61	7,75
1	3,21	4,41	5,49	6,92	7,91	8,95
2	5,29	6,94	9,02	11,04	14,35	17,25
4	9,59	12,14	16,02	19,44	23,05	28,35
8	18,89	23,44	29,02	35,44	42,05	52,45
10	22,29	27,74	34,32	41,74	50,15	59,45

$$K = \mu \text{ S cm}^{-1}$$

TABLA VI

ESTEARILAMINA 20 MOLS ETILENO

Conductividad específica K

Concentración mmol/l	T °C					
	20	30	40	50	60	70
0,1	0,63	0,98	1,22	1,99	2,11	2,45
0,4	2,26	2,98	4,10	5,18	6,00	7,44
0,7	3,58	4,67	6,41	7,84	9,80	11,55
1	4,38	5,87	7,71	9,79	12,41	13,85
2	5,49	7,15	9,11	11,52	14,49	18,17
4	9,29	12,05	16,01	19,22	22,69	28,17
8	17,89	22,15	27,31	33,22	40,19	51,37
10	21,89	27,05	32,21	39,82	47,29	58,37

$$K = \mu \text{ S cm}^{-1}$$

TABLA VII

ESTEARILAMINA 25 MOLS OXIDO ETILENO

Conductividad específica K

Concentración mmol/l	T °C					
	20	30	40	50	60	70
0,1	0,60	0,90	1,45	1,68	1,87	2,10
0,4	2,22	3,07	4,87	5,58	6,60	7,40
0,7	3,38	4,67	6,87	7,38	9,47	10,99
1	4,08	5,77	9,37	10,28	12,50	14,10
2	5,21	6,48	13,84	16,08	19,00	23,60
4	9,41	11,98	15,74	19,19	23,18	28,20
8	17,81	22,28	26,64	32,39	38,78	47,70
10	22,51	27,58	33,64	40,49	48,98	57,70

$$K = \mu \text{ S cm}^{-1}$$

DISCUSION

En estudios realizados sobre la conductividad eléctrica de electrolitos coloidales del tipo de sales de aminas alifáticas de elevado peso molecular (5) (6), las curvas obtenidas al representar las conductividades equivalentes frente a la raíz cuadrada de la concentración, suelen presentar tres zonas de pendientes características: en la primera zona la conductividad equivalente decrece como una función lineal de la raíz cuadrada de la concentración de forma similar al comportamiento observado para electrolitos fuertes; la segunda zona viene caracterizada por una caída extraordinariamente rápida de la conductividad equivalente al seguir aumentando la concentración; en la tercera zona se estabiliza la curva y toma una altura constante.

Ests dos últimas zonas se explican sobre la base de la formación de micelas (7) (8), pero debemos tener en cuenta que los estudios donde aparece un comportamiento de este tipo se han efectuado sobre electrolitos coloidales de naturaleza aniónica.

En el caso de la Alquilaminas Oxietilenadas cabía esperar un comportamiento similar en cuanto a zonas de aparición de micelas, si bien hay que tener en cuenta que la zona correspondiente al comportamiento como electrolito fuerte en este caso no se da, debido a que realmente estos compuestos no tienen un marcado carácter iónico. Así pues en las curvas obtenidas en este estudio sólo se apreciaban las dos últimas zonas: la de descenso rápido de la conductividad y la de estabilización de la misma. Es posible que en la zona de descenso brusco de la conductividad equivalente se produzca la formación de micelas pero no puede deducirse de este tipo de representación. Sin

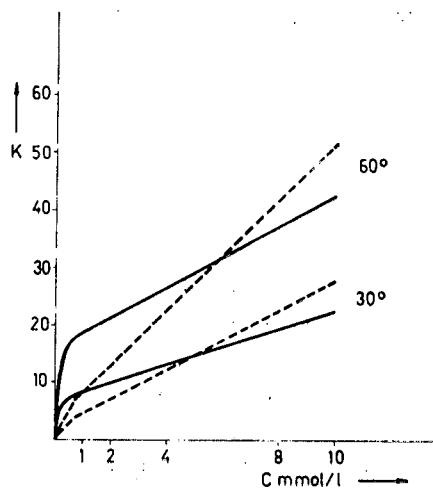


Fig. 3. Conductividad específica. Laurilamina y Estearilamina de 15 mols Ox.Et.

— Laurilamina
 - - - Estearilamina

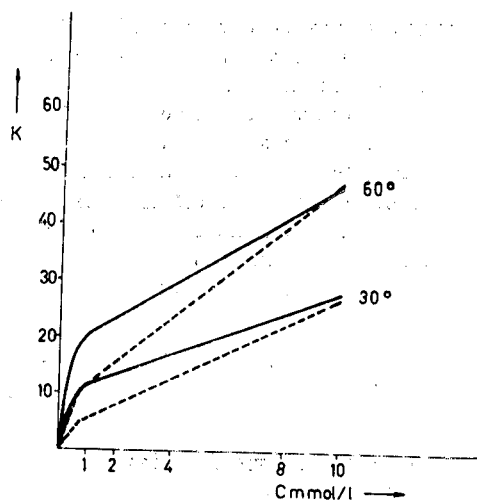


Fig. 4. Conductividad específica. Laurilamina y Estearilamina de 20 mols Ox.Et.

— Laurilamina
 - - - Estearilamina

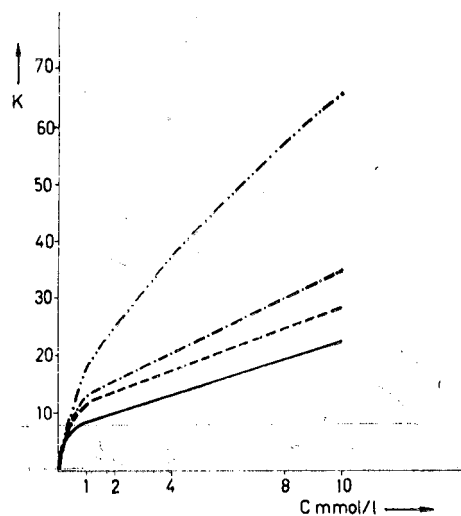


Fig. 1. Conductividad específica. Laurilaminas Oxietilenadas de

15 mols Ox.Et. —————
 20 mols Ox.Et. - - - - -
 25 mols Ox.Et. - . - . - . -
 60 mols Ox.Et.

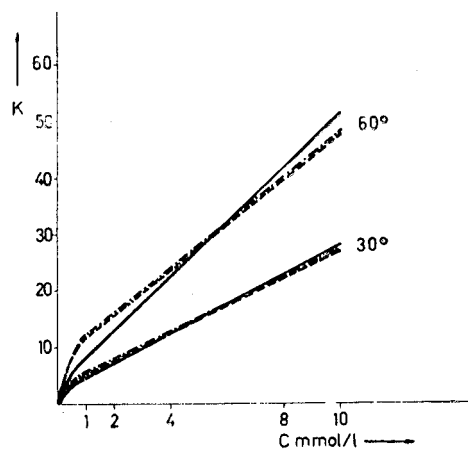


Fig. 2. Conductividad específica. Estearilaminas Oxietilenadas de

15 mols Ox.Et. —————
 20 mols Ox.Et. - - - - -
 25 mols Ox.Et. - . - . - . -

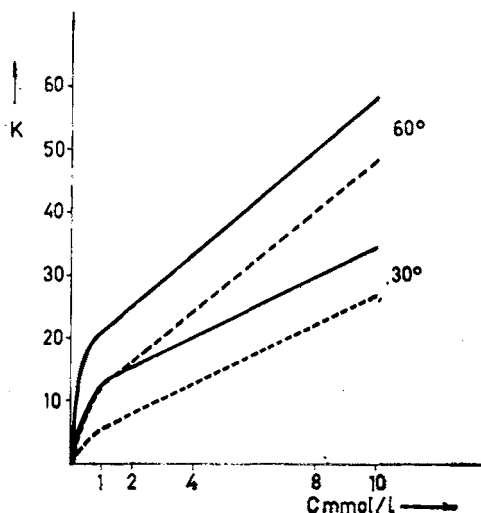


Fig. 5. Conductividad específica. Laurilamina y Estearilamina con 25 mols Ox.Et.

— Laurilamina
 - - - - - Estearilamina

embargo al representar la conductividad específica en función de la concentración las curvas correspondientes a las Alquilaminas estudiadas presentan una forma normal de ascenso de la conductividad al aumentar la concentración, con un cambio de pendiente. El cambio de pendiente en este tipo de representación corresponde a la concentración micelar crítica (c.m.c.) (9) (10).

Por encima de la c.m.c. las rectas continúan su ascenso aunque naturalmente con menor pendiente que en la zona anterior a la c.m.c.; este ascenso es mayor cuanto mayor es el número de Oxidos de Etileno.

En todas las Alquilaminas estudiadas la c.m.c. aparece a concentraciones comprendidas entre $4 \cdot 10^{-4}$ molar y $1 \cdot 10^{-3}$ molar; estos valores son normales en compuestos de carácter no iónico y son próximos a los encontrados en otros estudios sobre compuestos de Oxido de Etileno de número de mols de Oxido de Etileno y cadena hidrocarbonada similar. (11)

En todas las Alquilaminas estudiadas al aumentar la temperatura aumenta la conductividad pero no se aprecia un cambio muy claro en los valores de c.m.c. si bien se observa cierta tendencia a disminuir.

El valor exacto de la c.m.c. es difícil determinarlo dado que depende de la extrapolación de los dos tramos de la curva.

Sin embargo se aprecia en la Figura 1, donde para mayor claridad se representan las conductividades específicas de las Laurilaminas de distinto grado de Oxietilenación, que al aumentar el número de óxidos de etileno aumenta ligeramente la c.m.c.; así la línea correspondiente a la Laurilamina 15 mols de Oxido de Etileno muestra su c.m.c. entre 4 y $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l., mientras que la Laurilamina de 60 mols de Oxido de Etileno, presenta el cambio de pendiente

en la zona de $1 \cdot 10^{-3}$ molar. Ello es lógico ya que la molécula se hace más hidrofílica al aumentar la longitud de cadena oxietilenada y por tanto aumenta la concentración a la que tiene lugar la formación de micelas (12). Al sobrepasar la c.m.c. las curvas no alcanzan una altura constante como cabría esperar del aumento del carácter no iónico al formarse la micela, sino que continúan su ascenso debido probablemente a que existen todavía moléculas libres. Los valores absolutos de la conductividad específica aumentan al aumentar el número de óxidos de etileno y ello sucede tanto para valores por debajo como por encima de la c.m.c. pero al sobrepasar ésta, la conductividad aumenta más rápidamente con la concentración a mayor número de óxidos de etileno; así las pendientes de las rectas antes de la c.m.c. tienen valores de 15,7 para la Laurilamina 1'5 mols de Oxido de Etileno y 17,85 para la Laurilamina 60 mols de Oxido de Etileno y sobrepasada la c.m.c. las pendientes son respectivamente de 1,65 y 5,3 ($T = 30^{\circ}C$). Es decir: a mayor número de Oxidos de Etileno más solubilidad y por tanto mayor poder conductor al aumentar la concentración.

En las Estearilaminas (fig. 2) observamos que la c.m.c. se dan a concentraciones $7 \cdot 10^{-4}$ mols/l. y este valor es prácticamente constante para todas las longitudes de cadena oxietilenada estudiadas como puede verse no existe una diferencia apreciable al variar el número de óxidos de etileno y las gráficas correspondientes a las Estearilaminas de 15, 20 y 25 mols de Oxido de Etileno aparecen prácticamente superpuestas. Ello indica que en este tipo de compuestos al aumentar la longitud de cadena alquílica la variación del número de óxidos de etileno dentro de los límites considerados, ejerce menos influencia en las variaciones de conductividad y en la concentración micelar crítica.

Si analizamos la influencia de la cadena alquílica para igual número de óxidos de etileno fig. 3, 4, 5, deducimos que afecta sustancialmente a la conductividad de forma que por debajo de la c.m.c. a menor longitud de cadena hidrocarbonada mayor es la conductividad es decir hay un aumento más rápido de la conductividad con la concentración, comportamiento que cabía esperar si pensamos que a menor cadena hidrocarbonada el compuesto es más hidrofílico y el balance de la pequeña carga iónica es mayor. Sin embargo al sobrepasar la c.m.c. el descenso de la pendiente de las rectas es más acusado para las Laurilaminas que para las Estearilaminas en el caso de 15 y 20 mols de Oxido de Etileno, es decir que al ir aumentando la concentración aumenta más la conductividad específica cuando la longitud de cadena es mayor; para 25 mols de Oxido de Etileno las conductividades son inferiores en el caso de las Estearilaminas incluso sobrepasada la concentración micelar crítica, el crecimiento de la conductividad con la concentración es proporcional y las pendientes de las rectas correspondientes a Laurilamina y Estearilamina son muy parecidas.

Este comportamiento se explica sobre la base de que, para igual número de mols de Oxido de Etileno, a menor longitud de cadena hidrocarbonada existen probablemente más números de moléculas que forman las micelas y por consiguiente menos moléculas libres conductoras a partir de la c.m.c.; pero al ir aumentando el número de mols de Oxido de Etileno en las moléculas, su influencia es mayor para cadenas hidrocarbonadas más cortas (como ya hemos comentado anteriormente) y así el efecto solubilizante que ejerce

la cadena oxietilenada va contrarrestando el efecto ejercido por la cadena hidrocarbonada.

CONCLUSIONES

1. Se han determinado las conductividades específicas de soluciones de Laurilaminas de 15, 20, 25, 60 mols de Óxido de Etileno y de Estearilaminas de 15, 20 y 25 mols de Óxido de Etileno, a diferentes concentraciones y temperaturas.
2. Estos compuestos se comportan como electrolitos débiles en todo el campo de concentraciones estudiado.
3. La concentración micelar crítica deducida de la variación de la conductividad específica aparece en todos los casos a concentraciones comprendidas entre $4 \cdot 10^{-4}$ molar y $1 \cdot 10^{-3}$ molar.
4. La conductividad específica aumenta al aumentar la temperatura. En las Laurilaminas se observa una tendencia a disminuir la c.m.c. con el aumento de la temperatura. En las Estearilaminas no se observa variación de la c.m.c.
5. En general un aumento en la longitud de cadena etoxilada hace aumentar la conductividad y la c.m.c.; pero esta influencia es más clara cuando la cadena hidrocarbonada es menor.
6. La longitud de cadena hidrocarbonada influye notablemente en la conductividad; esta influencia es distinta antes y después de la c.m.c. y depende del número de óxidos de etileno presentes en la molécula.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Tensia Surfact el suministro de los compuestos utilizados en este estudio y a la Sra. Paulina Ferrer su ayuda en el trabajo experimental.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. R. Christoe and A. Datyner. Applied Polymer Symposium n.º 18 447-462 (1971).
- (2) B. R. Craven, A. Datyner and T. P. Doyle, Aust. J. Chem. 21, 1007 (1968).
- (3) A. Dathyner, P. Rys, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 49.755 (1966).
- (4) Tensia Surfact. Comunicación privada.
- (5) A. W. Ralston, Charles W. Hoerr, Everett J. Hoffman, Journal Am. Chem. Soc. 64 (1942).
- (6) A. W. Ralston, C. W. Hoerr, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942).
- (7) Mc Bain Trans. Faraday Soc. 9.99 (1913).
- (8) Malsch, Hartley, Z. Physik Chem. 170 A, 321 (1934).
- (9) Preston W. C. J. Phys & Colloid Chem. 52, 84 (1948).
- (10) Lange H. Tenside Detergents 12, n.º 1, 27-34 (1975).
- (11) Nonionic Surfactants. Vol. 1, Marcel Dekker, New York (1967), p.p. 479.
- (12) Nonionic Surfactants. Vol. 1, Marcel Dekker, New York (1967). p.p. 487.